

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-31170

(P2003-31170A)

(43)公開日 平成15年1月31日(2003.1.31)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 J 37/073
1/15
9/04

識別記号

F I
H 0 1 J 37/073
1/15
9/04

テ-マコ-ド*(参考)
5 C 0 2 7
D 5 C 0 3 0
H

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-218064(P2001-218064)

(22)出願日 平成13年7月18日(2001.7.18)

(71)出願人 000003296
電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 坂輪 盛一
群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業
株式会社渋川工場内

(72)発明者 照井 良典
群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業
株式会社渋川工場内
F ターム(参考) 50027 CC02 CC03 CC11
50030 CC02

(54)【発明の名称】電子放射陰極とその製造方法

(57)【要約】

【課題】リザーバの単結晶ニードルからの離脱を抑制し、安定化物質を添加した系においては一層のクラック抑制をすることができる電子放射陰極を、リザーバ形成工程を短縮化して安価に安定供給する方法を提供する。

【解決手段】タングステンまたはモリブデンの単結晶からなるニードルと、前記ニードルを加熱するためのフィラメントと、前記ニードル上に設けられ、前記単結晶の仕事関数を低下するための元素を含有するリザーバとかなる電子放射陰極であって、前記リザーバが2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物からなり、しかも前記リザーバが薄膜状に形成されてなることを特徴とする電子放射陰極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】タングステンまたはモリブデンの単結晶からなるニードルと、前記ニードルを加熱するためのフィラメントと、前記ニードル上に設けられ、前記単結晶の仕事関数を低下するための元素を含有するリザーバとかなる電子放射陰極であって、前記リザーバが2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物からなり、しかも前記リザーバが薄膜状に形成されてなることを特徴とする電子放射陰極。

【請求項2】前記酸化物の厚さが50nm～3μmであることを特徴とする請求項1記載の電子放射陰極。

【請求項3】前記酸化物中の金属がZrであることを特徴とする請求項1又は2記載の電子放射陰極。

【請求項4】タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードル上に、ゾルーゲル法により形成された、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物を薄膜状に被覆形成することを特徴とする電子放射陰極の製造方法。

【請求項5】前記酸化物の出発物質が、金属アルコキシドであることを特徴とする請求項4記載の電子放射陰極の製造方法。

【請求項6】タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードル上に、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む金属粉末を溜まりとして形成せしめ、その後、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物をゾルーゲル法により薄膜状に被覆形成することを特徴とする電子放射陰極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子顕微鏡、電子線露光機、電子ビームテスター、ウエハ検査装置、オージェ電子分光装置などの電子源、ことにオージェ電子分光装置、電子ビームテスター、または電子線露光用の電子源として用いられる電子放射陰極とその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、より高輝度の電子ビームを得るために、タングステン単結晶の針状電極を用いた電子放射陰極が利用されている。この電子放射陰極は、軸方位が<100>方位からなるタングステン単結晶ニードルに、ジルコニウム及び酸素からなる被覆層（以下、ZrO被覆層という）を設け、該ZrO被覆層によってタングステン単結晶の(100)面の仕事関数を4.5eVから約2.8eVに低下させたもので、前記ニードルの先端部に形成された(100)面に相当する微小な結晶面のみが電子放射領域となるので、従来の熱陰極よりも高輝度の電子ビームが得られ、しかも長寿命である特徴を有する。また冷電界放射陰極よりも安定で、低い真空中でも動作し、使いやすいという特徴を有している。

【0003】また電子顕微鏡等の分解能低下に寄与する

10

20

30

40

放出される電子のエネルギー分布の半値幅の増大を抑制するために、ジルコニウムの他に、チタニウム、イットリウム、ニオブ、スカンジウム、バナジウム、ランタンなどの酸化物や窒化物をタングステン単結晶ニードル上に被覆したものが提案されている（特開平8-250054）。

【0004】典型的な電子放射陰極は、図1に示すように絶縁碍子4に固定された導電端子5に設けられたタングステン製のフィラメント3の所定の位置に電子ビームを放射するタングステンの<100>方位のニードル1が溶接等により固着されている。ニードル1の一部には、ジルコニウムと酸素の供給源、即ち、リザーバが設けられ、図示していないがニードル1の表面はZrO被覆層で覆われている。タングステンニードル1はタングステンフィラメント3により通電加熱され1800K程度の温度下で使用されるので、前記タングステンニードル1表面のZrO被覆層は蒸発により消耗する。しかし、前記リザーバよりジルコニウム及び酸素が拡散し、前記タングステンニードル1の表面に連続的に供給されるので、結果的にZrO被覆層が維持される。

【0005】前記ZrO被覆層を形成し、低仕事関数化を達成する従来方法として、以下の3工程を経る方法が公知である。即ち、

第一工程：ジルコニウム含有物の前駆体水素化ジルコニウムの粉末体に有機溶剤などを添加してスラリー状にして<100>方位のタングステンニードルに付着させ水素化ジルコニウムの溜まりを形成する。

第二工程：高真空中で、タングステンニードルを加熱し水素化ジルコニウムをジルコニウムと水素に分解し、ジルコニウムをタングステンニードル表面に拡散させる。

第三工程：10⁻⁴Pa程度の酸素雰囲気中でタングステンニードルを加熱し、タングステンニードル表面上にZrO被覆層を形成させる。

というものである（米国特許第4,324,999号明細書参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記第一工程にてスラリーをタングステンニードルに付着させる方法として、例えば筆などを用いて塗布する方法があるが、塊状に付着させることは、熟練と時間を要する。また、第三工程における酸素中での加熱において、タングステンニードル先端までZrOを拡散させるために、約24時間を必要とし、生産性が悪いという問題があった。

【0007】また塊状に形成されたZrOは、焼結時に微小なクラックが入り、程度によっては、電子放射陰極として使用時に剥離し、離脱・落下する場合がある。離脱することによる電子放射陰極としてのライフエンドは希ではあるが発生し、大きな問題となっている。

【0008】前記問題を回避するために、ZrOの相転移に伴う体積変化によるクラックを防止する目的でCa

O、MgO及びY₂O₃などの安定化物質を添加することが提案されている(特開2001-52596)。しかしながら、従来の形成方法によると、必ずしもリザーバ全体の組成・組織が均一でなく、安定化物質無添加に比べ、クラックの程度は低減するものの、局部的なクラック及び、それによるリザーバ離脱を完全に排除することは困難であった。

【0009】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、リザーバの単結晶ニードルからの離脱を抑制し、安定化物質を添加した系においては、均一な組成を得ることにより、クラックを抑制することができる電子放射陰極を、しかもリザーバ形成工程を短縮化して安価に安定して供給できる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、タングステンまたはモリブデンの単結晶からなるニードルと、前記ニードルを加熱するためのフィラメントと、前記ニードル上に設けられ、前記単結晶の仕事関数を低下するための元素を含有するリザーバとからなる電子放射陰極であって、前記リザーバが2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物からなり、しかも前記リザーバが薄膜状に形成されてなることを特徴とする電子放射陰極であり、好ましくは、前記酸化物の厚さが50nm～3μmであり、前記酸化物中の金属がZrであることを特徴とする前記の電子放射陰極である。

【0011】また、本発明は、タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードル上に、ソルゲル法により形成された、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物を薄膜状に被覆形成することを特徴とする電子放射陰極の製造方法であり、好ましくは、前記酸化物の出発物質が、金属アルコキシドであることを特徴とする前記の電子放射陰極の製造方法である。

【0012】また、本発明は、タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードル上に、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む金属粉末を溜まりとして形成せしめ、その後、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物をソルゲル法により薄膜状に被覆形成することを特徴とする電子放射陰極の製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者は、従来技術の状況に鑑みてさまざまな検討を重ねた結果、ソルゲル法によるときに、均一かつ薄膜状の金属酸化物が単結晶ニードル上に形成でき、その結果得られた電子放射陰極が、使用条件下で繰り返し受ける熱履歴を被ってもリザーバーにクラックを生じ難く、その結果、長期の信頼性に優れる

表面被覆型電子放射陰極であることを見出し、本発明に至ったものである。

【0014】本発明の電子放射陰極は、タングステンまたはモリブデンの単結晶からなるニードルと、前記ニードルを加熱するためのフィラメントと、前記ニードル上に設けられ、前記単結晶の仕事関数を低下するための元素を含有するリザーバとからなる構造を有する電子放射陰極であって、前記リザーバが2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物からなるもので、しかも前記リザーバが薄膜状に形成されてなることを特徴としている。また、前記酸化物の内Zrを用いたものは、電子放射特性が良く知られ、いろいろな用途に適用しやすく、好ましい。

【0015】また、本発明の電子放射陰極は、前記通りに、リザーバが薄膜状であることから、リザーバにクラックが入ったり、脆いときにはリザーバが剥離、落下して、電子放射特性が劣化したり、寿命が極度に短くなるといった従来からの問題が防止できる効果が得られる。

【0016】薄膜状のリザーバの形成方法として、従来公知の薄膜形成法が適用できる。薄膜形成法として、後述するソルゲル法、或いはCVDなどによる気相方法、更に液状の金属化合物をスプレーする方法などを適用し、その後高温で加熱することにより被膜形成することができるが、後述するとおりに、生産効率の観点からソルゲル法が好ましい。

【0017】本発明において、前記酸化物の厚さが50nm～3μmであることが好ましい。本発明者は、後述するとおりに、ソルゲル法を適用して、リザーバとしていろいろな厚さの酸化物を形成し得られる電子放射陰極の特性を調べた結果、50nm以上の膜厚の場合、リザーバー中の電子放射陰極の仕事関数を低減化させうるに表面被覆材成分が充分含まれること、また3μmを超える厚さの膜を形成させることは生産面で不要なコストを必要となるだけで、前記範囲内で得られる効果以上の効果が得られないことを見出したからである。

【0018】また、本発明は、タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードル上に、ソルゲル法により形成された、2A族、3A族、4A族及び5A族からなる群の少なくとも1つの元素を含む酸化物を薄膜状に被覆形成することを特徴とする電子放射陰極の製造方法であり、前記特徴を有する電子放射陰極を、容易に安定して供給できる特徴を有している。

【0019】ソルゲル法は、金属の有機及び無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したソルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる方法である。最終的には金属酸化物が生成し、工業的にはSiO₂の形成方法として用いられるが、S

IO_2 に限らず、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 TiN などの単純化合物や、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 、 BaTiO_3 、 KTaO_3 、 LiNbO_3 、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 $\text{PbO-La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 系誘導体などを形成させる方法であり、電子放射陰極の仕事関数を低減化させうる表面被覆材として知られている Zr 、 Ti 、 Y 、 Nb 、 Sc 、 V 、 La などの酸化物や窒化物も形成することが可能である。

【0020】ソルゲル法における出発金属化合物としては、反応性がよく、加水分解と重合反応を受けて金属一酸素の結合からできた重合体を生成しやすいという理由から金属アルコキシドが好ましい。適当なアルコキシドがない場合、アセチルアセトナートや酢酸塩のようなカルボキシ酸塩やオキシ酸塩を使用することも可能である。無機金属化合物として、硝酸塩、オキシ塩化物、塩化物などを出発金属化合物とすることも可能である。

【0021】ソルゲル法のメリットの1つとして、理論密度近くまで焼結するので、非常に緻密な焼結体が得られることがある。これにより一般的には強度、硬度、弾性率の高いセラミックスが得られる。従って、リザーバとして単結晶ニードル上に形成すると、リザーバ自身の強度が大きく、かつ薄膜状に形成できるので、ニードルとの付着力が大きく、電子放射陰極搬送及び取り付け時の衝撃や、真空装置内での昇降温によるヒートサイクル下においても、リザーバ離脱によるライフエンドという問題は回避できる。

【0022】ソルゲル法で得られる薄膜は、その作成条件、例えば、溶液濃度や、ディッピング時の引き上げ速度、ディッピング回数等、を選択することで、孔の開いた不連続の膜状態から、緻密で孔のない連続膜状態のものが得られるが、本発明に於いてはいずれの状態であっても、リザーバとして機能上問題ない。しかし、本発明者の実験的検討結果に拠れば、連続膜状態のものが好ましく、しかもその厚さは $50\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく選択される。即ち、 50 nm 以上の膜厚の場合、リザーバ中の電子放射陰極の仕事関数を低減化させうる表面被覆材成分が充分であること、 $3\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚さの膜を形成させることは生産面で不要なコストを必要となることの理由に基づく。

【0023】ソルゲル法で得られた薄膜は、その後加熱されてリザーバとするが、その加熱条件は、例えば、電子放射陰極構造体を真空中にセットし、タングステンワイヤーに通電して単結晶チップを約 1800 K に加熱するという従来公知の方法で構わない。

【0024】また、従来行われていたリザーバ形成方法にソルゲル法を組み合わせるという選択肢もありうる。前述したように例えばジルコニウム系においては、ジルコニウムの粉末体を有機溶剤などを添加してスラリー状にしてタングステンニードルに付着させ水素化ジルコニウムの溜まりを形成し、その後高真空中でタングス

10

20

30

40

50

テンニードルを加熱し水素化ジルコニウムをジルコニウムと水素に分解し、ジルコニウムをタングステンニードル表面に拡散させ、 10^{-4} Pa 程度の酸素雰囲気中でタングステンニードルを加熱し、タングステンニードル表面上に ZrO 被覆層を形成させていたが、酸素中での加熱において、タングステンニードル先端まで ZrO を拡散させるために約24時間を必要とし、生産性が悪いという問題があった。

【0025】ここでソルゲル法を組み合わせることにより、タングステンニードル先端まで ZrO を拡散させる工程をソルゲル法における加熱による酸化物焼結工程で置き換えることが可能となり、スループットを向上させることができる。酸化物焼結に要する時間は2時間あれば十分であり、前述したように、その加熱条件は、例えば、電子放射陰極構造体を真空中にセットし、タングステンワイヤーに通電して単結晶チップを約 1800 K に加熱するという従来公知の方法で構わない。

【0026】これにより、生産性向上を図りながら、リザーバとして十分な容量も確保できるので、長寿命なエミッタを得ることができる。

【0027】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0028】

【実施例】【実施例1】図1に示すように、絶縁碍子4にロウ付けされた金属支柱5にタングステンワイヤー3をスポット溶接により固定した後、 $<100>$ 方位の単結晶タングステン細線を寸断したタングステンチップ1を前記タングステンワイヤー3にスポット溶接により取り付け、さらにタングステンチップ1の先端を電解研磨により鋭利な先端とし、電子放射陰極中間体を得た。

【0029】一方、出発物質として安定化物質である Y_2O_3 を含有した Zr のアルコキシド $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ を用い、水による加水分解により均質溶液を得た。

【0030】前記電子放射陰極中間体のタングステンチップ先端の尖銳部に、溶剤剥離型レジストをディッピング法により塗布・乾燥してマスクとし、更に、前記均質溶液にタングステンチップ及びタングステンワイヤーの上部をディッピングすることで均質溶液をタングステンチップ上に塗布した。

【0031】その後、 $1 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ の真空中でタングステンワイヤー3に通電してタングステンチップ1を 1800 K で2時間加熱し、有機物を燃焼、蒸発させ、ディッピング部分に膜厚が約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜状の ZrO_2 焼結体を得て(図2参照)、電子放射陰極とした。

【0032】前記操作で電子放射陰極5個を用意し、タングステンワイヤーへの電流負荷をON/OFFを500回繰り返した後に、リザーバ部分を観察したが、いずれもクラック、剥離は認められなかった。

【0033】【実施例2】実施例1と同様な手順により、電子放射陰極中間体を形成した。

【0034】一方、粒度0.5~5μmの水素化ジルコニウム粉末に酢酸イソアミルを加えてスラリー状とした。前記電子放射陰極中間体のタンクステンチップに、前記スラリーを筆を用いて付着させ、その後、出発物質としてZrのアルコキシドZr(OCH₃)₄を水により加水分解した均質溶液に、実施例1と同様な手順により、先端円錐部を除く部分に膜厚が約0.2μmの薄膜状のZrO₂焼結体を得て(図3参照)、電子放射陰極とした。

【0035】〔比較例〕実施例1の電子放射陰極中間体を用いて、酢酸イソアミルにZrH₄粉を分散させたスラリーを刷毛で塗布し、その後1×10⁻⁷Paの真空中でタンクステンワイヤー3に通電してタンクステンチップ1を1800Kに加熱し、次いで該真空容器に酸素ガスを導入し、真空間度を10⁻⁴Pa程度に保持し、該Wチップの加熱を仕事関数が低下するまで実施したところ、24時間要した。このようにして電子放射陰極を作製し、実施例と同じ評価を行ったところ、2個のリザーバにクラックが認められた。

【0036】

【発明の効果】本発明の電子放射陰極は、リザーバが薄膜状に形成され、後工程或いは使用時に被る熱履歴によ*

* つても、クラックが発生したり、剥離、落下することがなく、信頼性の高い特徴がある。また、本発明の製造方法によれば、リザーバの単結晶ニードルからの離脱を抑制し、安定化物質を添加した系においては、均一な組成を得ることにより、クラックを抑制することができるばかりでなく、リザーバ形成工程を短縮化でき、安価に前記特徴を有する表面被覆型電子放射陰極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】電子放射陰極の構造図。

【図2】本発明の実施例1に係る電子放射陰極のリザーバ部分の拡大図。

【図3】本発明の実施例2に係る電子放射陰極のリザーバ部分の拡大図。

【符号の説明】

1 ; タングステン又はモリブデンの単結晶チップ

2 ; サプレッサー電極

3 ; タングステンワイヤー

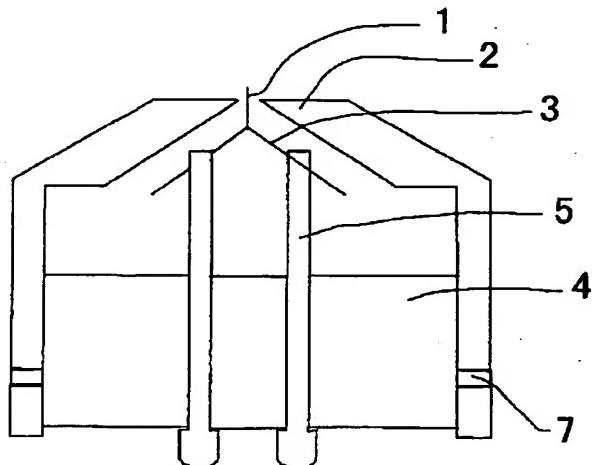
4 ; 絶縁碍子

5 ; 金属支柱

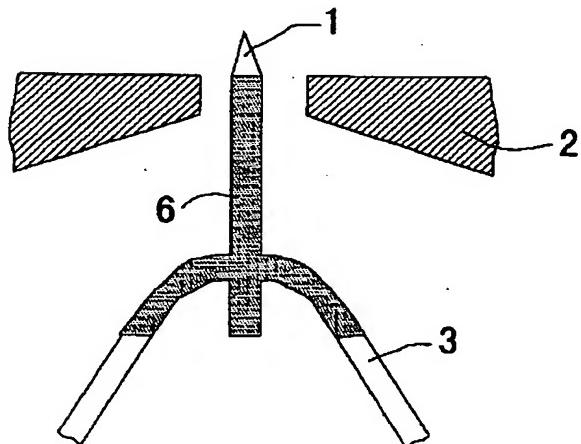
6 ; リザーバ

7 ; 固定用ネジ

【図1】



【図2】



【図3】

